

10-
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫公開特許公報 (A)

昭54—106583

⑪Int. Cl.²

B 32 B 7/12

B 29 D 9/02

B 32 B 27/06

識別記号

⑫日本分類

25(9) A 0

25(5) D 6

庁内整理番号

7603—4F

7179—4F

7166—4F

⑬公開 昭和54年(1979)8月21日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭積層体の製造方法

⑯特 願 昭53—13013

⑰出 願 昭53(1978)2月9日

⑱発 明 者 矢崎勝哉

川崎市多摩区宿河原1058番地

同 神谷武

鎌倉市今泉1194番地の13

同 矢野勝美

川崎市中原区木月1414番地

⑲発 明 者 小島智

川崎市高津区梶ヶ谷3丁目13番
5号

⑳出 願 人 日本石油化学株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12
号

㉑代 理 人 弁理士 塚本市郎

明 細 書

1. 発明の名称

積層体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 基材に熱可塑性樹脂(A)のシートを接合して積層体を製造する方法において、該シートが基材と接触する面上に熱可塑性樹脂(A)より低い融点(または、軟化点)を有する熱可塑性樹脂(B)からなり、表面が、42 dyne/cm以上の表面張力(γ_c)を有する接着性樹脂層を設け、基材とシートを、該接着性樹脂層を介して重ね合わせ、熱可塑性樹脂(A)の融点(または、軟化点)より低く、熱可塑性樹脂(B)の融点(または、軟化点)以上の温度で圧着して製造する積層体の製造方法。
- (2) 基材が紙質体である特許請求の範囲第1項記載の積層体の製造方法。
- (3) 基材が金属箔である特許請求の範囲第1項記載の積層体の製造方法。
- (4) シートを構成する熱可塑性樹脂(A)および(B)の

内少なくとも(A)が延伸シートである特許請求の範囲第1項ないし、第3項のいずれかに記載の積層体の製造方法。

- (5) シートが熱可塑性樹脂の延伸体からなる織布または、不織布のいずれかからなる網状体である、特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の積層体の製造方法。
- (6) シートを構成する熱可塑性樹脂(A)が高密度ポリエチレンであり、熱可塑性樹脂(B)が低密度ポリエチレンである特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の積層体の製造方法。
- (7) シートを構成する熱可塑性樹脂(A)が高密度ポリエチレンであり、熱可塑性樹脂(B)がエチレン-酢酸ビニル共重合体である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の積層体の製造方法。
- (8) シートを構成する熱可塑性樹脂(A)がイソタクチックポリプロピレンであり、熱可塑性樹脂(B)が非晶性エチレン-プロピレン共重合体である、特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか

に記載の積層体の製造方法。

- (9) 積層体を圧着するために、少くとも1対のロールを使用し、基材が接する側のロールの表面温度を熱可塑性樹脂(B)の融点（または、軟化点）以上の温度にし、シートが接する側のロールの表面温度は熱可塑性樹脂(B)の融点（または、軟化点）より低い温度に保持して、圧着する、特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の積層体の製造方法。

- (10) 1対のロールのうち、少くともシートが接する側のロールの表面が、凝集エネルギー密度（CED）40（cal/cm²）以下を有するゴム質または合成樹脂の材料からなるロールである特許請求の範囲第9項記載の積層体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は各種基材に熱可塑性樹脂のシートを貼り合わせて積層体を製造する方法に関し、詳しくは接着剤等を使用することなく、簡単な工程で、接着強度の大きい、性能の優れた積層体を安価に製造する方法に関する。

処理、火焰処理に代表される表面処理により、その表面張力（ γ_c ）を42ダイン/cm以上に上昇させ、該シートと基材を、熱可塑性樹脂(B)の層を介して重ね合わせ、更に熱可塑性樹脂(A)の融点（または軟化点）より低く、熱可塑性樹脂(B)の融点（または軟化点）以上の温度で圧着する方法である。

その目的とするところは、基材と接する熱可塑性樹脂(B)層の表面張力を上昇させることにより、接着性のよい樹脂層を形成させ基材との強固な接着を得ることにあり、本発明者等は種々研究の結果、熱可塑性樹脂(B)層の表面張力（ γ_c ）を42ダイン/cm以上にしなければ充分な接着強度が得られないことを見出した。

また、重ね合わされたシートと基材を熱可塑性樹脂(A)の融点（または軟化点）より低く、熱可塑性樹脂(B)の融点（または軟化点）以上の温度で圧着することにより、素材である熱可塑性樹脂(A)の特性（例えば、延伸効果など）を失わずに積層体を得ることが出来る。

本発明において好適に用いられる、接着性樹脂

近年、金属箔、紙、布などの基材に熱可塑性樹脂シート、フィルム等を貼り合わせた多種多様な複合材が開発され、構成単体の有する特徴を生かしたより付加価値の高いものとして盛んに実用化されている。またこれ等の複合材は使用目的によつて要求される性能も多岐に亘っている。

従来、これ等複合材の製造法の多くは熱可塑性樹脂と基材の貼り合わせ工程において、各種接着剤の介在するドライラミネーション法、或いは、アンカーコート剤、溶融樹脂などの介在する押出ラミネーション法によつて行われている。しかしこれ等の方法は、今なお接着剤の使用によるコストの上昇、或いは装置の大規模複雑化、また接着剤の種類によつては作業環境汚染等の問題を残している。

本発明の方法は、紙、布、金属板、金属箔等の基材に熱可塑性樹脂(A)のシート（フィルム）を貼り合わせて積層体を製造するさい、該シートが基材と接触する面を上記の熱可塑性樹脂(A)より低い融点（または軟化点）を有する熱可塑性樹脂(B)の層を設け、該熱可塑性樹脂(B)の表面をコロナ放電

層を設けた熱可塑性樹脂シートには、熱可塑性樹脂(A)と熱可塑性樹脂(B)とを共押し出により製造した2層（または多層）のフィルム、シートまたは、該2層（または多層）フィルムを延伸したもの、さらには該延伸フィルムをテープ、ヤーン等とし、織り、編み、交差して積層するなどして製造した織布、不織布、網状体などが用いられる。

シートを構成する熱可塑性樹脂(A)には、結晶性を有し、延伸等により分子配向を示す樹脂が使用され、高密度ポリエチレン（密度が高密度ポリエチレンと同じ範囲にあるエチレンを主成分とするエチレン- α -オレフィン共重合体を含む）イソタクチックポリプロピレン（プロピレンを主成分とする結晶性共重合体を含む）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート等の単独重合体、共重合体およびこれら同志または、これ等を主体とした他の樹脂との混体物が挙げられる。

一方接着性樹脂層である熱可塑性樹脂(B)は、熱可塑性樹脂(A)より低い融点（または、軟化点）を有し、かつ該融点（または、軟化点）以上で前記

シート等の素材の特性を熱によつて失なわない温度範囲において基材と容易に圧着できるものでなければならぬ。このような性質を有する樹脂は熱可塑性樹脂(A)との組合わせて種々選択できるものであるが、好適には低密度ポリエチレン、非晶性エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル(軟質)、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタアクリレート、ポリスチレン、マレイン酸、アクリル酸などで変性したポリオレフィン類等の変性、未変性の単独重合体、共重合体、およびこれ等同志または、これ等を主体とした他の樹脂との混合物などが使用される。

熱可塑性樹脂(A)と熱可塑性樹脂(B)との一般的な組合わせの例として、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンとエチレン-酢酸ビニル共重合体、イソタクチックポリプロピレンと非晶性エチレン-プロピレン共重合体、イソタクチックポリプロピレンと、低密度ポリエチレンを主成分とするポリプロピレンとの混合物

塑性樹脂(B)の表面はコロナ放電処理等によつてその表面張力(γ)を向上させなければならないが、これは例えば、シートと基材を重ね合わす以前に該シートの熱可塑性樹脂(B)の面をコロナ放電装置の電極間を通過させることなどによつて達成される。

以下に、本発明の方法が特に有効である積層体すなわち、重包装用材料、あるいは、強化紙等の製造について、その実施態様を別紙の図面に従つて説明する。

第1図、1は熱可塑性樹脂(B)の層が基材に面するようにして配置された延伸テープ、ヤーン等で構成された網状体、クロス体あるいは、不織布等のシート(フィルム)である。2は紙質体等の基材、3はコロナ放電装置、4はガイドロール、5は予熱装置、6はシートが接する側の圧着ロール、7は基材が接する側の圧着ロール、8は製品積層体である。

シート1はコロナ放電装置3によつて表面処理を受けた後、基材2と重ね合わされ、予熱装置5

などが挙げられる。

さらに本発明における熱可塑性樹脂のシートはそれぞれ融点(または軟化点)を異にする2種類の樹脂の組合わせからなる2層フィルムに限定されるものではなく、各素材の特性(例えば延伸効果など)を失なわない温度範囲で圧着可能な同種または、異種の樹脂から構成される3層以上の多層フィルムも含まれる。

基材については特に制限はなく、例えば、金属板、金属箔、布、紙等が使用され、特に繊維素系の基材はシートとの接着性がよく、最も好ましいものは紙類である。

シートと基材を貼り合わせ圧着して製造される積層体は、単にシートと基材の2層からなるものの外、シートを中心層として、その両面に基材の層を設けた3層積層体、基材を中心層とし、その両面にシート層を設けた3層積層体、更には2層および、/または3層積層体を更に積層した多層積層体も製造される。

前述の通り、シートの接着性樹脂層をなす熱可

および/または、ロール6、7によつて所定の温度に加熱圧着されるが、加熱圧着時において、しばしば、シートとロール6との間に粘着現象が生じ、圧着後にシートがロール6に連れられて部分的にシートと基材の剥離が発生することがある。

この問題を解消させるためにはシートが接するロール6の温度を可及的に低くして圧着することが肝要である。

すなわち本発明の方法においては、第1図において、基材が接するロール7の表面温度のみを熱可塑性樹脂(B)の融点(または軟化点)以上の温度にし、シートが接するロール6の表面温度は熱可塑性樹脂(B)の融点(または軟化点)より低い温度に保持し、かつシートの温度を熱可塑性樹脂(A)の融点(または軟化点)より低く、熱可塑性樹脂(B)の融点(または軟化点)以上の温度として圧着することによつて上記の粘着現象を防止して簡易に積層体を製造することが出来る。粘着現象を防止するために必要であればロール6は冷却してもよい。

またロール6はシートと基材を可及的に広い接触面で圧着させるため表面が弾性を有するゴム質または合成樹脂等の材料からなるロールを使用することが望ましいが、一方圧着されるシートとロール6の表面材質の物性が類似しているさいはシートとロール6との間に前記の粘着現象を起す虞があり、最適には、ロール6の表面材料には凝集エネルギー密度 (CED) が40 (mJ/m²) 以下のゴム質または合成樹脂の使用が望ましい。このようなものとしては、代表的にはシリコンゴム、ポリ四弗化エチレン樹脂等が挙げられる。

圧着時のロールの圧力は基材とシートとの密着を助ける手段として特に制限はないが、圧着ロールは第1図のように1対に限るものではなく、必要に応じ6、7のロールの後に更に1対以上のロールを設けてもよい。また該シートの表面処理(コロナ放電処理)は予熱の前に行つても予熱の後であつても差支えない。

なお、予熱(予熱装置5)はロール7のみで熱圧着が可能な充分の熱量が得られる場合には必ず

しも必要としない。

以上、本発明の実施態様について詳述したが、本発明の製造方法は上述の実施態様に限られたものではなく、加圧方法もロールに限らず、プレス板等任意のものも使用される。

従来の熱圧着による積層体の製造方法においては、延伸テープ、ヤーン等で構成された網状体、クロス体、あるいは不織布は圧着時の軟化温度においては熱収縮が著しく、基材への良好な圧着が困難で、延伸効果もほとんど失われ、強度が著しく低下する。また接着剤を使用する場合にはコスト高、装置の複雑化、作業環境汚染等、多くの問題を残している。

また従来から延伸多層フィルムから製造した割繊維不織布をクラフト紙に接着させて積層体とすることが知られているが、この種の積層体は圧着后十分な接着強度を得られず剥離を起す虞がある。

上述のように重包装材料、強化紙等の製造において特に本発明の効果は著しく、本発明を一般的に行なわれている従来の加工法である押出ラミネ

ーション、あるいは接着剤を用いるドライラミネーション法と比較すると、

- 1) 接着剤が必要ないので装置、材料などのコストが低減される。
- 2) 紙の通気性が損なわれない。
- 3) 製品の巻取り后、網目から接着剤が裏廻りしてブロッキング等を起すことがない。
- 4) 食品包装の場合、接着剤等を使用しないため、衛生上の問題が発生しない。
- 5) 接着剤のコート工程における溶剤蒸気による環境汚染問題等が発生しない。
- 6) 接着(助)剤等を使用しないにも拘らず、押出ラミネーションのような高温を必要としないので延伸テープなどの場合でも延伸効果が損なわれない。

このような多くの利点を挙げる事が出来、これ等の利点は工業的実施において大きな優位を発揮するものである。

以下本発明の実施例を記載する。

実施例1および、比較例1

市販の高密度ポリエチレン(以下、HDPEという。M.I. 1.0、密度 0.960、融点 127℃)および、市販のエチレン-酢酸ビニル共重合体(以下、EVAという。M.I. 2.0、密度 0.930、VA含量 5%、軟化点 90℃)を用い、Tダイにより共押出2層フィルムとなし、これを1軸延伸(長さ比6倍)し、下記の条件でコロナ放電処理を行ない、処理体の電極面通過速度を変更することにより、表面張力の異なる種々の1軸延伸フィルムを得た。

コロナ放電：使用機器 大成産業株式会社製 HF-3000

発振周波数	200 KHz
調整電圧	140 V
グリッド電流	42 mA
プレート電流	280 mA

1軸延伸フィルム厚さ： HDPE 40μ - EVA 3μ

表面張力：(ASTM-D2578 準拠)規定液ホルムアミド-エチルセロソルブ混合液による濡れ状態の測定

ついで上記によつて得た1軸延伸フィルムと、厚さ20μのアルミ箔を、1軸延伸フィルムのEVA

面を貼り合わせ面として重ね合わせ、予熱装置5（赤外線ヒーター）により予熱したのち、下記の条件でロールにより圧着して、延伸フィルム-アルミ箔の積層体を製造した。

ロール6：径200%φ×巾500% シリコンゴム被覆

ロール7：径200%φ×巾500% 表面硬質クロムメッキ 2重管加熱熱媒循環方式

圧着条件：ロール7は加熱、ロール6の加熱は行わず、材料は専ら予熱、およびロール7からの伝熱により所定の温度に維持させた。

予熱温度 71~74℃

ロール表面温度；ロール6 80~86℃

ロール7 160~163℃

材料温度；延伸フィルム 102~112℃

アルミ箔 118~120℃

圧着速度； 7 m/min

ロール圧力； 5 Kg/cm

得られた積層体について剝離強度試験を行った結果は第1表の通りであつた。

第1表

積層体	実施例1-1	実施例1-2	比較例1-1	比較例1-2	比較例1-3
コロナ放電処理面の表面張力(ダイン/cm)	43	48	31	38	41
剝離強度(Kg/2cm巾)	アルミ箔 破損	アルミ箔 破損	(コロナ放電処理) 見掛上の接合	0.10	0.21

※ 剝離強度試験：180° 剝離

試験片 巾20mm×長さ100mm

引張速度 200 mm/min

チャック間距離 50mm

引張方向は延伸方向に一致させた。

強度は剝離開始時の荷重で表示した。

(但し10個のテストビーストによる測定値の平均値)

実施例2および、比較例2

市販のHDPE(M.I.1.0、密度 0.960、融点 127℃)を中央層とし、その両側に市販の低密度ポリエチレン(以下、LDPEという。M.I.2.0、密度0.921、融点 109℃)の層を形成させた3層テープを6倍に1軸延伸して3層延伸テープとなし、該テープ(巾6.0mm)を各々2mm間隔に並列体を互に直交させて重ね合わせ、約120℃の熱風槽内で軽く押圧し、3層延伸テープからなる交差積層網状体(第2図、第3図)を得た。

ついで該網状体の表面を実施例1と同じ方法でコロナ放電処理を行い、処理体の電極面通過速度を変更することにより表面張力の異なる種々の網状体を得た。

3層延伸テープ厚さ：LDPE 2μ-HDPE 20μ-

LDPE 2μ

更に上記によつて得た網状体に未晒クラフト紙(目付量72 g/cm²)を重ね合わせ予熱装置5(赤外線ヒーター)により予熱したのち下記の条件でロールにより圧着して、網状体-クラフト紙からな

る積層体を得た。

ロール：実施例1と同一のものの使用

圧着条件：ロール6の加熱は行なわずロール7のみ加熱

予熱温度 73~78℃

ロール表面温度；ロール6 85~90℃

ロール7 145~147℃

材料温度；網状体 110~122℃

クラフト紙 124~126℃

圧着速度； 15 m/min

ロール圧力； 5 Kg/cm

得られた積層体について剝離強度試験を行った結果は第2表の通りであつた。

第 2 表

積層体	実施例 2-1	実施例 2-2	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3
コロナ放電処理面の 表面張力 (ダイン/cm)	43	48	31 (コロナ放電未処理)	38	41
剥離強度 (Kg/2cm)	クラフト紙 破損	クラフト紙 破損	クラフト紙 破損	接着せず	0.15

※ 剥離強度試験は実施例 1 と同様の方法で行った。

ロール 7 180~184℃

圧着時の材料温度；網状体 153~160℃

クラフト紙 162~166℃

圧着速度、ロール狭圧力；実施例 2 と同

じ

得られた積層について剥離強度試験を行なった
結果は第 3 表の通りであつた。

実施例 3 および、比較例 3

実施例 2 における高密度ポリエチレンを市販の
イソタクチックポリプロピレン (MPI. 1.5、密度
0.910、融点 167℃) に、また実施例 2 における
低密度ポリエチレンをエチレン-プロピレン共重
合体ゴム (「エスプレン 806」、MPI. 0.3、密
度 0.88、軟化点 150℃) に代え、コロナ放電
処理後のロールによる圧着条件を変えた以外は全
て実施例 2 と同様にして網状体-クラフト紙から
なる積層体を得た。

3 層延伸テープ厚さ：エチレン-プロピレン共
重合体-3μ-イソタク
チックポリプロピレン40
μ-エチレン-プロピレ
ン共重合体3μ

ロール：実施例 1 と同一のもの使用

圧着条件：ロール 6 の加熱は行なわずロール 7
のみ加熱

予熱温度 120~129℃

ロール表面温度；ロール 6 140~144℃

第 3 表

積層体	実施例 3-1	実施例 3-2	比較例 3-1	比較例 3-2	比較例 3-3
コロナ放電処理面の 表面張力 (ダイン/cm)	43	48	28 (コロナ放電未処理)	38	41
剥離強度 (Kg/2cm)	クラフト紙 破損	クラフト紙 破損	接着せず	接着せず	0.19

※ 剥離強度試験は実施例 1 と同様の方法にて行なった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法を示す概略図、第2図は実施例2の延伸テープ交差積層網状体の基本図、第3図は第2図のA-A断面図である。

1 ……シート、 2 ……基材、 3 ……コロナ放電装置、

4 ……ガイドロール、 5 ……予熱装置、

6 ……シートが接する側のロール、

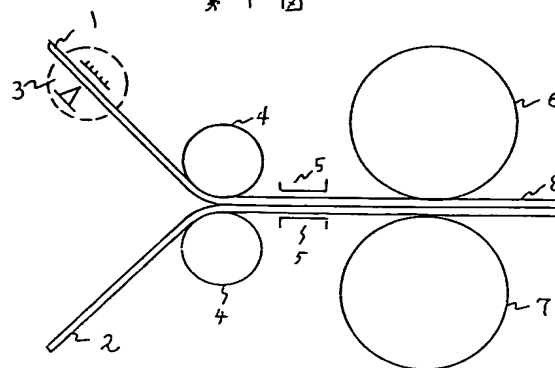
7 ……基材が接する側のロール、

8 ……積層体、

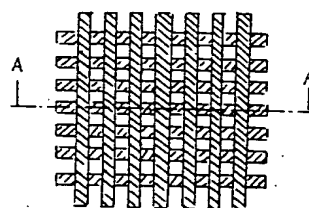
1-1、1'-1 ……低密度ポリエチレン、

1-2、1'-2 ……高密度ポリエチレン。

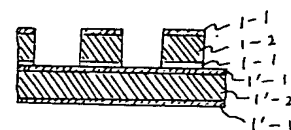
第1図



第2図



第3図



特許出願人 日本石油化学株式会社

代理人 塚本市郎